Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002256

International filing date: 15 February 2005 (15.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP

Number: 2004-090138

Filing date: 25 March 2004 (25.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)



日本 国 特 許 庁 JAPAN PATENT OFFICE

07. 3. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2004年 3月25日

出 願 番 号 Application Number:

特願2004-090138

パリ条約による外国への出願 に用いる優先権の主張の基礎 となる出願の国コードと出願 番号

under the Paris Convention, is

番号
The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad

JP2004-090138

出 願 人
Applicant(s):

株式会社ブリヂストン

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2005年 4月15日





技術

【書類名】 特許願 【整理番号】 2004P10019 【提出日】 平成16年 3月25日 【あて先】 特許庁長官殿 【国際特許分類】 C09C 1/48 B60C 1/00 【発明者】 【住所又は居所】 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社ブリヂストン センター内 【氏名】 柳岡 正起 【特許出願人】 【識別番号】 000005278 【氏名又は名称】 株式会社ブリヂストン 【代理人】 【識別番号】 100083806 【弁理士】 【氏名又は名称】 三好 秀和 【電話番号】 03-3504-3075 【選任した代理人】 【識別番号】 100068342 【弁理士】 【氏名又は名称】 三好 保男 【選任した代理人】 【識別番号】 100100712 【弁理士】 【氏名又は名称】 岩▲崎▼ 幸邦 【選任した代理人】 【識別番号】 100087365 【弁理士】 【氏名又は名称】 栗原彰 【選任した代理人】 【識別番号】 100100929 【弁理士】 【氏名又は名称】 川又 澄雄 【選任した代理人】 【識別番号】 100095500 【弁理士】 【氏名又は名称】 伊藤 正和 【選任した代理人】 【識別番号】 100101247 【弁理十】 【氏名又は名称】 高橋 俊一 【選任した代理人】 【識別番号】 100098327 【弁理士】 【氏名又は名称】 高松 俊雄 【手数料の表示】 【予納台帳番号】 001982

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】明細書 1【物件名】図面 1【物件名】要約書 1【包括委任状番号】0110473



【請求項1】

燃焼帯域と反応帯域と反応停止帯域とを同軸上に連接した製造炉を用い、前記燃焼帯域 内で、燃料用炭化水素の燃焼により高温燃焼ガスを生成する工程と、前記反応帯域内で、 前記高温燃焼ガス流中に原料炭化水素を噴霧導入し、不完全燃焼又は熱分解反応により、 前記原料炭化水素をカーボンブラックに転化する工程と、前記反応停止帯域内で、前記高 温燃焼ガス流を急冷媒体により急冷して反応を終結する工程とを含むカーボンブラック製 造工程において、

前記原料炭化水素が前記高温燃焼ガス流中に導入されてから前記急冷媒体が導入される までの滞留時間をt1 (sec)、この空間における平均反応温度をT1 (\mathbb{C})、前記急冷 媒体が導入されてから反応ガス流が前記反応停止帯域に入るまでの滞留時間を t 2 (sec)、この空間における平均反応温度をT2 (\mathbb{C}) とし、 $\alpha = t1 \times T1$ 、 $\beta = t2 \times T2$ とすると、

- 2. $0.0 \le \alpha \le 9.00$式(1)
- $-2.5 \times \alpha + 85.0 \le \beta \le 90.0$ ……式(2)

を満たすカーボンブラック製造工程によって製造されたカーボンブラックを、ゴム成分 100重量部当たり、10~250重量部配合することを特徴とするタイヤトレッド用ゴ ム組成物。

【請求項2】

前記α及び前記βは、

-式(3) 3. $0.0 \le \alpha \le 8.00$ $-2.5 \times \alpha + 85.0 \le \beta \le 86.0$ ……式(4)
- を満たすカーボンブラック製造工程によって製造されたカーボンブラックを配合するこ とを特徴とする請求項1に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

【請求項3】

前記反応帯域あるいは前記反応停止帯域において、ガス体を導入する工程を更に含む前 記カーボンブラック製造工程において製造されたカーボンブラックを配合することを特徴 とする請求項1又は2に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

【請求項4】

ジブチルフタレート吸油量(DBP)が40~250m1/100gであり、圧縮DB P吸油量(24M4DBP)が $35\sim220m1/g$ であり、セチルトリメチルアンモニ ウムブロミド吸着比表面積(CTAB)が $70\sim200m^2/g$ であるカーボンブラック を配合することを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載のタイヤトレッド用ゴム 組成物。

【請求項5】

前記ジブチルフタレート吸油量 (DBP) が95~220m1/100gであり、前記 圧縮DBP吸油量(24M4DBP)が90~200m1/gであるカーボンブラックを 配合することを特徴とする請求項4に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

【請求項6】

比着色力 (TINT) > 0. 363×CTAB+71. 792であるカーボンブラック を配合することを特徴とする請求項4又は5に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

【請求項7】

比着色力 (TINT) < 0. 3 6 3 × CTAB + 7 1. 7 9 2、かつ、比着色力 (TI NT) >50であるカーボンブラックを配合することを特徴とする請求項4又は5に記載 のタイヤトレッド用ゴム組成物。

【請求項8】

水素放出率>0.260-6.25×10⁻⁴×CTAB(重量%)であるカーボンブ ラックを配合することを特徴とする請求項1~7のいずれか1項に記載のタイヤトレッド 用ゴム組成物。

【請求項9】

トルエン着色透過度が90%以上であるカーボンブラックを配合することを特徴とする請求項1~8のいずれか1項に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

【請求項10】

モノクロロベンゼン抽出量が 0.15%以下であるカーボンブラックを配合することを特徴とする請求項 1~8のいずれか 1 項に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

【請求項11】

請求項1~10のいずれか1項に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物をトレッド部に用いた空気入りタイヤ。

【書類名】明細書

【発明の名称】タイヤトレッド用ゴム組成物及びこれを用いた空気入りタイヤ 【技術分野】

[0001]

本発明は、タイヤトレッド用ゴム組成物及びこれを用いた空気入りタイヤに関し、特に、優れた耐摩耗性を有しながら高い反発弾性を有する低発熱性のタイヤトレッド用ゴム組成物に関する。

【背景技術】

[0002]

カーボンブラックは、厳密に制御された条件下において、ファーネス炉内で発生させた、あるいは、外部で発生されて炉内に導入された高温燃焼ガス中へ原料炭化水素を噴霧させ、この原料炭化水素の熱分解又は不完全燃焼により生産される産業上有用な原材料である。カーボンブラックは、ゴム配合時の組成物に対して機械的性質、特に引張り強さ、耐摩耗性などの特性を、飛躍的に向上させることができるという特異な性質を有することから、タイヤをはじめとする各種ゴム製品の重点補強剤として広く用いられている。

[0003]

ゴム配合用カーボンブラックは、その物理化学特性、即ち、カーボンブラックを構成する単位粒子径、単位重量当たりの表面積(比表面積)、粒子のつながり具合(ストラクチャー)、表面形状などにより、配合ゴム組成物の性能に大きな影響を与えるので、要求されるゴム性能、使用される環境等によって各種特性の異なるカーボンブラックが選択的に使用されている。

[0004]

タイヤの接地面に用いられるゴム組成物では、高速度で回転して道路と接触することによる摩耗に対する耐性(耐摩耗性)に優れていると同時に、路面との接触で生じるゴム組成物の繰り返し変形によるヒステリシスロス特性を低下させる(低発熱性)ことが重要な要素であるが、これら2つの特性は二律背反現象であることが知られている。

$[0\ 0\ 0\ 5]$

タイヤトレッド配合用カーボンブラックを用いて耐摩耗性を向上させる手段、例えば、より大きい比表面積、あるいはストラクチャーを有するカーボンブラックを採用した場合、上述したように、耐摩耗性と低発熱性は互いに相反する特性であり、この課題を解決するために種々の特性を有するカーボンブラックが提案されている。

[0006]

例えば、カーボンブラックに含まれる炭素以外の構成元素や表面活性に着目し、カーボングラック表面の水素量と酸素量の和、あるいは比を特定した発明が提案されている(例えば、特許文献1及び特許文献2参照)。

[0007]

又、カーボンブラックに含有されるピリジン又はトルエンによる溶媒抽出分(重質タール成分)を低減させることで、ゴム中での分散改良等により配合ゴム組成物の補強性、耐 摩耗性を改良する発明が提案されている(例えば、特許文献2及び特許文献3参照)。

[0008]

高温ガス流中に導入された原料炭化水素の熱分解、又は不完全燃焼によってカーボンブラックが生成する反応過程は極めて複雑で未だ詳細に解明されていないが、一般に、カーボンブラック生成条件が一定であれば、カーボンブラック形成反応を停止させる急冷媒体導入位置から遠ざけること、及び反応停止水量を下げることなどにより、UV吸光度が0.15以下という低芳香族炭化水素含有カーボンブラックを得ることが開示されている(例えば、特許文献4参照)。この発明は、着色用カーボンブラックの製造プロセスに関するものであり、一般に形成されたカーボンブラックを高温雰囲気中に長時間暴露させるのは表面活性を低下させることになるので、ゴム配合組成物としては耐摩耗性あるいは低発熱性などの特性が低下する懸念がある。

【特許文献1】特開平4-108837号公報

【特許文献2】特開平10-36703号公報

【特許文献3】特開平9-40883号公報

【特許文献4】特開平8-269360号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0009]

従来一般に、タイヤの耐摩耗性の向上には、タイヤを構成するゴム組成物に配合されるカーボンブラックの粒子径やストラクチャが支配要因として考えられており、カーボンブラックの粒子径を小さくするほど耐摩耗性が向上するが、カーボングラックの粒子径が極端に小さいとゴム中で分散不良を起こし、発熱性が増大することが知られている。かかるゴム組成物でタイヤトレッドを作成した場合、耐摩耗性には優れるが、低燃費性には劣る。即ち、カーボンブラックの粒子径において、耐摩耗性と低発熱性は二律背反の関係にある。又、ストラクチャーについても、これを増加させるほど耐摩耗性は向上する傾向にあるが、増加しすぎると加工性や耐チッピング性が低下し、更に発熱性も増大するなどの問題点がある。更に、カーボンブラック配合部数を増加させることでも耐摩耗性はある程度まで増加するが、高ストラクチャー化の場合と同様の懸念(加工性低下など)が生じる。

[0010]

そこで、本発明は、上記の問題に鑑み、高耐摩耗性と低発熱性とを両立したタイヤトレッド用ゴム組成物及びこれを用いた空気入りタイヤを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

[0011]

本発明者らは、上記目的を達成するため、カーボンブラック製造工程において、原料炭化水素などの滞留時間や平均反応温度に着目して鋭意研究を行った。その結果、各製造工程において、どのような温度でどのくらいの間熱を受けているかを示すこれらの積(熱履歴の程度を示す指標)を定義し、この値を特定の範囲に設定することにより、耐摩耗性及び低発熱性に優れたカーボンブラックを製造できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0012]

本発明の第1の特徴は、燃焼帯域と反応帯域と反応停止帯域とを同軸上に連接した製造炉を用い、燃焼帯域内で、燃料用炭化水素の燃焼により高温燃焼ガスを生成する工程と、反応帯域内で、高温燃焼ガス流中に原料炭化水素を噴霧導入し、不完全燃焼又は熱分解反応により、原料炭化水素をカーボンブラックに転化する工程と、反応停止帯域内で、高温燃焼ガス流を急冷媒体により急冷して反応を終結する工程とを含むカーボンブラック製造工程において、原料炭化水素が高温燃焼ガス流中に導入されてから急冷媒体が導入されるまでの滞留時間を t 1 (sec)、この空間における平均反応温度を T 1 ($\mathbb C$)、急冷媒体が導入されてから反応ガス流が反応停止帯域に入るまでの滞留時間を t 2 (sec)、この空間における平均反応温度を T 2 ($\mathbb C$) とし、 α = t 1×T 1、 β = t 2×T 2とすると

$2. 0.0 \le \alpha \le 9. 0.0$

……式(1)

 $-2.5 \times \alpha + 85.0 \le \beta \le 90.0$ ……式(2)

を満たすカーボンブラック製造工程によって製造されたカーボンブラックを、ゴム成分 100 重量部当たり、 $10\sim2$ 50 重量部配合するタイヤトレッド用ゴム組成物であることを要旨とする。

[0013]

 α 値が 2. 00未満の製造条件で得られるカーボンブラックは、トルエン着色透過度が 90%未満、モノクロロベンゼン抽出量が 0. 15%を超え、カーボンブラック中に含有 される多環芳香族炭化水素成分が多く存在することとなり、この成分はゴムに対して補強 効果を示さないために、ゴム組成物に十分な補強性を与えずに耐摩耗性が低下する。又、 α 値が 9. 00を超えた製造条件、即ち、カーボンブラック反応工程において過度の熱履 歴を受けた条件で得られるカーボンブラックは、水素放出率が 0. 260-6. 25×1

 $0^{-4} \times CTAB$ (重量%) 未満となり、ゴム組成物の耐摩耗性が低下するとともに、発熱性が大きくなるため好ましくない。

[0014]

又、 α 値が上記の範囲を満たしていても、 β 値が $-2.5 \times \alpha + 85.0$ の関係式値未満の製造条件、即ち、急冷媒体導入後から反応停止帯域までの熱履歴が小さい場合に得られるカーボンブラックは、トルエン着色透過度が9.0% 8 で 9.0% 9 で 9.0% 8 で 9.0% 9 で 9.0

[0015]

第1の特徴に係るタイヤトレッド用ゴム組成物によると、上記のように熱履歴を最適化することにより、ゴム組成物での機械的特性、特に耐摩耗性の低下を回避でき、高い耐摩耗性と同時に低発熱性に優れる。

[0016]

又、α値及びβ値は、

3. $0.0 \le \alpha \le 8$. 0.0式 (3)

 $-2.5 \times \alpha + 85.0 \le \beta \le 86.0$ ……式 (4)

を満たすことが更に好ましい。

[0017]

又、第1の特徴に係るタイヤトレッド用ゴム組成物は、反応帯域あるいは反応停止帯域において、ガス体を導入する工程を更に含むカーボンブラック製造工程において製造されたカーボンブラックを配合することが好ましい。ここで、「ガス体」としては、空気、酸素と炭化水素の混合物、これらの燃焼反応による燃焼ガス等が使用可能である。このようにガス体を導入することにより、平均反応温度T1、T2を調整することができる。尚、平均反応温度T2を調整するために、急冷媒体導入位置での水量等を適宜調節してもよい

[0018]

又、第1の特徴に係るタイヤトレッド用ゴム組成物は、ジブチルフタレート吸油量(DBP)が $40\sim250$ m 1/100 g であり、圧縮DBP吸油量(24 M 4 DBP)が $35\sim220$ m 1/g であるカーボンブラックを配合することが必要である。DBPが40 m 1/100 g 未満又は24 M 4 DBPが35 m 1/g 未満では、タイヤトレッド用ゴム組成物として最低限必要な引っ張り応力を発現できず、又、DBPが250 m 1/100 g以上又は24 M 4 DBPが250 m 1/g 以上では、必要最低限の伸びを確保できない

[0019]

又、ジブチルフタレート吸油量(DBP)は95~220m1/100gであり、圧縮DBP吸油量(24M4DBP)は90~200m1/gであるカーボンブラックを配合することが好ましい。

[0020]

又、第1の特徴に係るタイヤトレッド用ゴム組成物は、セチルトリメチルアンモニウムブロミド吸着比表面積(CTAB)が $70~200\,\mathrm{m}^2/\mathrm{g}$ であるカーボンブラックを配合することが必要である。CTABが $70\,\mathrm{m}^2/\mathrm{g}$ 未満では、タイヤトレッド用ゴム組成物として最低限必要な引っ張り強さを発現することができず、 $200\,\mathrm{m}^2/\mathrm{g}$ を超えると、ゴム組成物中での分散性を十分に確保することができず、例えば、ゴム組成物の耐摩耗性等が悪化する。

[0021]

又、第1の特徴に係るタイヤトレッド用ゴム組成物は、比着色力(TINT)>0.3 63×CTAB+71.792であるカーボンブラックを配合することが好ましい。比着色力(TINT)>0.363×CTAB+71.792とすると、カーボンブラックのゴム補強性が向上するからである。この第1の特徴に係るタイヤトレッド用ゴム組成物に

よると、特に耐摩耗性を向上させることができる。

[0022]

あるいは、第1の特徴に係るタイヤトレッド用ゴム組成物は、比着色力(TINT) < 0.363×CTAB+71.792、かつ、比着色力(TINT) > 50であるカーボンブラックを配合することが好ましい。比着色力(TINT) < 0.363×CTAB+71.792とすると、カーボンブラックのゴム中での分散性が向上し、ゴムの低発熱化に寄与するからである。TINTが50以下の場合は、タイヤとして実用に耐える強力及び耐摩耗性を発現できない。この第1の特徴に係るタイヤトレッド用ゴム組成物によると、特に低発熱性を向上させることができる。

[0023]

又、第1の特徴に係るタイヤトレッド用ゴム組成物は、水素放出率>0.260-6.25×10⁻⁴×CTAB(重量%)であるカーボンブラックを配合することが好ましい。上記関係式値以下では、タイヤトレッド用ゴム組成物の耐摩耗性が低下するとともに、発熱性が大きくなるために好ましくない。

[0024]

又、第1の特徴に係るタイヤトレッド用ゴム組成物は、トルエン着色透過度が90%以上であり、モノクロロベンゼン抽出量が0.15%以下であるカーボンブラックを配合することが好ましい。トルエン着色透過度が90%未満、あるいは、モノクロロベンゼン抽出量が0.15%を超える場合は、カーボンブラックに含有される重質タール成分が多く存在し、この成分はゴムに対して十分な補強性を与えずに耐摩耗性が低下するため好ましくない。

[0025]

又、第1の特徴に係るタイヤトレッド用ゴム組成物に配合されるカーボンブラックは、ゴム成分100重量部当たり、10~250重量部配合される必要がある。10重量部未満では、タイヤトレッド用ゴム組成物として最低限必要な強度を発現することができず、250重量部を超えると、加工性に問題が生じるばかりでなく、タイヤトレッド用ゴム組成物として最低限必要な伸びを確保することができない。

[0026]

本発明の第2の特徴は、第1の特徴に係るタイヤトレッド用ゴム組成物をトレッド部に 用いた空気入りタイヤであることを要旨とする。

[0027]

第2の特徴に係る空気入りタイヤによると、上述したゴム組成物をトレッド部に適用することにより、耐摩耗性と低発熱性とを向上させることができる。

【発明の効果】

[0028]

本発明によれば、高耐摩耗性と低発熱性とを両立したタイヤトレッド用ゴム組成物及び これを用いた空気入りタイヤを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

[0029]

次に、本発明を詳細に説明する。

[0030]

(カーボンブラックの製造方法)

本実施形態に係るカーボンブラックは、図1に示すカーボンブラック製造炉1を用いて製造する。カーボンブラック焼成炉1内部は、燃焼帯域と反応帯域と反応停止帯域とを同軸上に連接した構造であり、その全体は耐火物で覆われている。

[0031]

カーボンブラック焼成炉1は、燃焼帯域として、可燃性流体導入室(内径450mm φ、長さ400mm)2と、炉頭部外周から酸素含有ガス導入管3によって導入された酸素含有ガスを、整流板5を用いて整流して可燃性流体導入室2へ導入する酸素含有ガス導入用円筒(内径250mm φ、長さ300mm)4と、酸素含有ガス導入用円筒の中心軸に

設置され、可燃性流体導入室2へ燃料用炭化水素を導入する燃料油噴霧装置導入管6とを 備える。燃焼帯域内では、燃料用炭化水素の燃焼により高温燃焼ガスを生成する。

[0032]

又、カーボンブラック焼成炉1は、反応帯域として、円筒の次第に収れんする収れん室(上流端内径370mm ϕ 、下流端内径80mm ϕ 、収れん角度5.3°)7と、収れん室7の下流側に4つの別個の平面を形成する原料油噴霧口8A~8Dを含む原料油導入室9と、原料油導入室9の下流側に反応室10とを備える。原料油噴霧口8A~8Dは、燃焼帯域からの高温燃焼ガス流中に原料炭化水素を噴霧導入する。原料油噴霧口8A~8Dは、それぞれ図2に示すように、90度間隔で、4つの噴霧口(8B-1、8B-2、8B-3、8B-4)を同一平面上に有する。図2では、原料油噴霧口8Bについて示したが、その他の原料油噴霧口8A、8C、8Dについても同様の構成とする。反応帯域内では、高温燃焼ガス流中に原料炭化水素を噴霧導入し、不完全燃焼又は熱分解反応により、原料炭化水素をカーボンブラックに転化する。

[0033]

又、カーボンブラック焼成炉1は、反応停止帯域として、反応停止用急冷水圧入噴霧装置 a ~ y を 2 5 箇所有する反応継続兼冷却室(内径 1 6 0 mm ø、長さ 7 5 0 0 mm) 1 1 を備える。反応停止用急冷水圧入噴霧装置 a ~ y は、反応帯域からの高温燃焼ガス流に対して、水などの急冷媒体を噴霧する。反応停止帯域内では、高温燃焼ガス流を急冷媒体により急冷して反応を終結する。

[0034]

又、カーボンブラック製造炉1は、反応帯域あるいは反応停止帯域において、ガス体を 導入する装置を更に備えてもよい。ここで、「ガス体」としては、空気、酸素と炭化水素 の混合物、これらの燃焼反応による燃焼ガス等が使用可能である。

[0035]

本実施形態に係るカーボンブラック製造工程では、原料炭化水素が高温燃焼ガス流中に導入されてから急冷媒体が導入されるまでの滞留時間をt1 (sec)、この空間における平均反応温度をT1 ($\mathbb C$)、急冷媒体が導入されてから反応ガス流が反応停止帯域に入るまでの滞留時間をt2 (sec)、この空間における平均反応温度をT2 ($\mathbb C$) とし、 $\alpha=t$ 1×T1、 $\beta=t$ 2×T2とすると、

- 2. $0.0 \le \alpha \le 9$. 0.0 ······式 (1)
- $-2.5 \times \alpha + 85.0 \le \beta \le 90.0$ ······式 (2)

である。更に、

- 3. $0.0 \le \alpha \le 8$. 0.0式 (3)
- $-2.5 \times \alpha + 85.0 \le \beta \le 86.0$ ……式(4)

を満たす。

[0036]

又、カーボンブラック製造炉1は、炉内の温度をモニターするため、任意の数箇所に熱電対を炉内に挿入できる構造を備える。平均反応温度T1、T2を算出するために、各工程(各帯域)で、少なくとも2箇所、望ましくは3~4箇所の温度を測定することが好ましい。

[0037]

又、滞留時間 t 1、 t 2 の算出は、公知の熱力学的計算方法によって導入反応ガス流体の体積を算出し、次式により算出するものとする。

[0038]

滞留時間 t 1 (sec) =

原料炭化水素導入位置から急冷媒体導入位置までの反応炉内通過容積 (m³) / 反応ガス流体の体積 (m³/sec)

……式(5)

滞留時間 t 2 (sec) =

急冷媒体導入位置から反応停止位置までの反応炉内通過容積 (m³)/

反応ガス流体の体積 (m³/sec)

.....式(6)

(カーボンブラックの物理化学特性)

上述したカーボンブラック製造炉及びカーボンブラック製造方法によって製造されたカーボンブラックは、以下のような特性を有する。

[0039]

本実施形態に係るカーボンブラックのジブチルフタレート吸油量 (DBP) は $40~250\,m\,l/100\,g$ であり、圧縮DBP吸油量 ($24\,M\,4\,D\,B\,P$) は $35~220\,m\,l/g$ である。更に詳しくは、ジブチルフタレート吸油量 (DBP) は $95~220\,m\,l/100\,g$ であり、圧縮DBP吸油量 ($24\,M\,4\,D\,B\,P$) は $90~200\,m\,l/g$ である。

[0040]

尚、ジブチルフタレート吸油量(DBP)及び圧縮DBP吸油量(24M4DBP)は、ASTM D2414-88(JIS K6217-97)に記載の方法により測定され、カーボンブラック100g当たりに吸収されるジブチチルフタレート(DBP)の体積mlで表示される。

[0041]

又、本実施形態に係るカーボンブラックのセチルトリメチルアンモニウムブロミド吸着 比表面積(CTAB)が $70\sim200m^2/g$ である。

[0042]

尚、セチルトリメチルアンモニウムブロミド吸着比表面積(CTAB)は、ASTMD3765-92に記載の方法により測定され、カーボンブラック単位重量当たりの比表面積 m^2/g で表示される。

[0043]

又、本実施形態に係るカーボンブラックの比着色力(TINT)は、TINT>0.3 63×CTAB+71.792である。あるいは、TINT<0.363×CTAB+7 1.792、かつ、TINT>50である。

[0044]

尚、比着色力(TINT)は、ASTM D3265-88に記載の方法により測定され、所定量のカーボンブラックと亜鉛華・パラフィンオイルを混合したときの標準物質対比の黒色度(index)で表示される。

[0045]

又、本実施形態に係るカーボンブラックの水素放出率は、水素放出率>0. 260-6. 25×10⁻⁴×CTAB (重量%) である。

[0046]

尚、水素放出率は、(1)カーボンブラック試料を105 $\mathbb C$ の恒温乾燥機中で1 時間乾燥し、デシケータ中で室温まで冷却し、(2)スズ製のチューブ状サンプル容器に約10 mgを精秤し、圧着・密栓し、(3)水素分析装置(堀場製作所 $\mathbb E$ M G A 621 W)でアルゴン気流下、2000 $\mathbb C$ で15 分間加熱したときの水素ガス発生量を測定し、その質量分率で表示される。

[0047]

又、本実施形態に係るカーボンブラックのトルエン着色透過度は、90%以上である。

[0048]

尚、トルエン着色透過度は、JIS K6218:1997の第8項B法に記載の方法により測定され、純粋なトルエンとの百分率で表示される。

[0049]

又、本実施形態に係るカーボンブラックのモノクロロベンゼン抽出量が 0.15%以下である。

[0050]

尚、モノクロロベンゼン抽出量は、JIS K6218:1997の第9項 溶媒抽出量に準拠し、溶媒としてモノクロロベンゼン、抽出時間として30時間行い、抽出量を測

定したものである。

[0051]

(タイヤトレッド用ゴム組成物)

本実施形態に係るタイヤトレッド用ゴム組成物は、ゴム成分と、ゴム成分100質量部当たり、上述したカーボンブラックを10~250重量部と、軟化剤とを含有してなり、更に必要に応じて適宜選択したその他の成分を含有してなる。

[0052]

ゴム成分としては、スチレンーブタジエン共重合体(SBR)、天然ゴム(NR)、ブタジエンゴム(BR)などが挙げられる。

[0053]

カーボンブラックは、ゴム組成物における補強性充填材として使用され、上述した特性を有するカーボンブラックが用いられる。又、本実施形態に係るカーボンブラックとしては、例えば、FEF、SRF、HAF、ISAF、ISAF-LS、SAF-LS等が挙げられる。

[0054]

軟化剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、アロマティックオイル、低温軟化剤、熱可塑性樹脂などが用いられる。軟化剤は、1種単独の物質で構成されていてもよいし、2種以上が併用されて構成されていてもよい。後者の場合には、ゴム組成物の硬さの温度依存性を広範囲化することができる点で好ましい。

[0055]

ゴム組成物に含まれるその他の成分としては、本発明の目的を害しない範囲内で適宜選択し、使用することができ、例えば、無機充填材、軟化剤、硫黄等の加硫剤、ジベンゾチアジルジスルフィド等の加硫促進剤、加硫助剤、Nーシクロヘキシルー2ーベンゾチアジルースルフェンアミド、Nーオキシジエチレンーベンゾチアジルースルフェンアミド等の老化防止剤、酸化亜鉛、ステアリン酸、オゾン劣化防止剤、着色剤、帯電防止剤、滑剤、酸化防止剤、軟化剤、カップリング剤、発泡剤、発泡助剤等の添加剤などの他、通常ゴム業界で用いる各種配合剤などが挙げられる。これらは、市販品を好適に使用することができる。

[0056]

(ゴム組成物の製造)

本実施形態に係るゴム組成物は、ゴム成分と、カーボンブラックと、軟化剤と、必要に 応じて適宜選択したその他の成分とを、混練り、熱入れ、押出、加硫等することにより製 造することができる。

[0057]

混練りの条件としては、特に制限はなく、混練り装置への投入体積、ローターの回転速度、ラム圧等、混練り温度、混練り時間、混練り装置の種類等の諸条件について目的に応じて適宜選択することができる。混練り装置としては、例えば、通常ゴム組成物の混練りに用いるバンバリーミキサー、インターミックス、ニーダー、等が挙げられる。

[0058]

熱入れの条件としては、特に制限はなく、熱入れ温度、熱入れ時間、熱入れ装置等の諸条件について目的に応じて適宜選択することができる。熱入れ装置としては、例えば、通常ゴム組成物の熱入れに用いるロール機等が挙げられる。

押出の条件としては、特に制限はなく、押出時間、押出速度、押出装置、押出温度等の諸条件について目的に応じて適宜選択することができる。押出装置としては、例えば、通常タイヤ用ゴム組成物の押出に用いる押出機等が挙げられる。押出温度は、適宜決定することができる。

[0059]

押出の際、ゴム組成物の流動性をコントロールする目的で、アロマ系オイル、ナフテン系オイル、パラフィン系オイル、エステル系オイル等の可塑剤、液状ポリイソプレンゴム、液状ポリブタジエンゴム等の液状ポリマーなどの加工性改良剤をゴム組成物に適宜添加

することができる。この場合、ゴム組成物の加硫前の粘度を低下させ、その流動性を高め ることができ、極めて良好に押出を行うことができる。

[0060]

加硫を行う装置、方式、条件等については、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択す ることができる。加硫を行う装置としては、例えば、通常タイヤ用ゴム組成物の加硫に用 いる金型による成形加硫機などが挙げられる。加硫の条件として、その温度は、通常10 0~190℃程度である。

(空気入りタイヤ)

本実施形態に係る空気入りタイヤは、上述のタイヤトレッド用ゴム組成物をトレッド部 に用いることにより、耐摩耗性及び低発熱性を向上させることができる。尚、本実施形態 に係る空気入りタイヤは、従来より公知の構造で、特に限定はなく、通常の方法で製造で きる。又、本実施形態に係る空気入りタイヤに充填する気体としては、通常の或いは酸素 分圧を調整した空気の他、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスを用いることができ る。

$[0\ 0\ 6\ 1]$

空気入りタイヤの一例としては、1対のビード部、当該ビード部にトロイド状をなして 連なるカーカス、当該カーカスのクラウン部をたが締めするベルト及びトレッドを有して なる空気入りタイヤなどが好適に挙げられる。本実施形態に係る空気入りタイヤは、ラジ アル構造を有していてもよいし、バイアス構造を有していてもよい。

[0062]

トレッドの構造としては、特に制限はなく、1層構造であってもよいし、多層構造であ ってもよく、直接路面に接地する上層のキャップ部と、このキャップ部の空気入りタイヤ の内側に隣接して配置される下層のベース部とから構成される、いわゆるキャップ・ベー ス構造を有していてもよい。本実施形態においては、少なくともキャップ部が本実施形態 に係るゴム組成物で形成されているのが好ましい。本実施形態に係る空気入りタイヤは、 その製造方法につき特に制限はないが、例えば、以下のようにして製造することができる 。即ち、まず、本実施形態に係るゴム組成物を調製し、このゴム組成物を、生空気入りタ イヤケースのクラウン部に予め貼り付けられた未加硫のベース部の上に貼り付ける。そし て、所定のモールドで所定温度、所定圧力の下で加硫成形することにより製造することが できる。

【実施例】

[0063]

以下に実施例を挙げて、本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら 限定されるものではない。

[0064]

<カーボンブラックの製造>

図1及び図2において説明したカーボンブラック製造炉を用いて、実施例1~10、比 較例1~7のカーボンブラックを製造した。カーボンブラック製造炉において、燃料には 比重 0. 8 6 2 2 (1 5 ℃ / 4 ℃) の A 重油を用い、原料油としては表 1 に示した性状の 重質油を使用した。

【表1】

比重 (JIS K2249) (1	5/4℃)	1.1319
重粘度(JIS K2283)(r	nm²∕s at 50°C)	26.7
水分 (JIS K2275) (%)		0.5
残留炭素 (JIS K2210)	(%)	11.6
硫黄分(JIS K2213)(9	%)	0.4
炭素含有量(%)		90.1
水素含有量(%)		5.4
BMC I *1		160
	I. B. P. *2	188
蒸留特性 (℃)	10%留分点	234
300 PH 19 PH	30%留分点	291
	50%留分点	360

^{*1} BMC I: Bureau of Mines Correlation Index (米国鉱山局指数)

[0065]

又、カーボンブラック製造炉の操作条件は、表2及び表3に示すとおりである。

^{*2} I. B. P.: Initial Boiling Point (初留点)



		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例 10
原料油	導入量 (kg/hr)	295	280	290	255	289	322	275	270	345	350
導入条件	予熱温度 (°C)	195	180	195	193	187	185	190	195	178	175
	導入 総空気量 (kg/hr)	1390	1382	1389	1380	1400	1400	1410	1415	1250	1200
空気 導入条件	予熱温度 (°C)	605	009	602	602	809	605	608	610	590	585
	燃料 導入量 (kg/hr)	89	68	89	70	7.1	7.1	72	72	59	99
滞留時間 t 1 (sec.)	1 (sec.)	0.0045	0.0022	0.0045	0.0046	0.0051	0.0052	0.0042	0.0040	0.0062	0.0066
滞留時間 t 2 (sec.)	2 (sec.)	0.058	0.059	0.064	0.067	0.063	0.061	0,057	0.058	0.065	0.071
平均反応温	平均反応温度T 1(°C)	1535	1529	1535	1527	1479	1449	1592	1602	1351	1312
平均反応温	平均反応温度T2(°C)	1375	1350	1336	1172	1203	1250	1365	1350	1200	1210
反応率α(sec.・℃)	ec. • °C)	6.91	3.36	6.91	7.02	7.54	7.53	6.69	6.41	8.38	8.66
反応率B(sec.・°C)	ec. • °C)	79.8	79.7	85.8	78.5	75.8	76.3	77.8	78.3	78.0	85.9

【表3】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較	比較例6	比較例7
	導入量	OGG	o d	o o	0		1	
原料油	(kg/hr)	730	730	293	313	301	270	273
導入条件	予熱温度	,		1	1			,
	(C)	190	190	185	197	180	180	193
	導入							
	総空気量	1495	1495	1390	1503	1508	1118	1412
	(kg/hr)							-
沿 须	予熱温度	G	000	0		1		
導入条件	(C)	603	603	603	009	605	809	809
	燃料							
	導入量	73	73	89	22	77	26	72
	(kg/hr)		:					
滞留時間 t 1 (sec.)	1 (sec.)	0900.0	0900:0	0900'0	0.0027	0.0011	0.0077	0900'0
滞留時間 t 2 (sec.)	2 (sec.)	0.057	0.057	0.057	090.0	090.0	0.081	0.082
平均反応温度T	度T1(C)	1572	1572	1572	1567	1570	1495	1595
平均反応温度工	度T2(C)	1121	1121	1121	1117	1115	1124	1110
反応率α(sec.・	3c. · °C)	9,43	9.40	5.37	4.23	1.73	11.50	9.57
反応率B(sec.·	ec. • °C)	63.9	63.9	103.8	0.79	6.99	91.0	91.0

[0066]

表2及び表3は、実施例1~10及び比較例1~7における、前述したカーボンブラック製造炉の導入総空気量、原料油導入量、及び温度、燃料導入量、又、原料炭化水素導入位置から急冷媒体導入位置までの滞留時間、その空間内の平均反応温度、更に急冷媒体が導入されてから反応停止域までの滞留時間、その空間内の平均反応温度などの条件を調整して製造した条件を示したものである。

[0067]

<ゴム組成物の調整>

表4に示す配合割合で、表2及び表3に示す操作条件によって製造されたカーボンブラックを、パンバリーミキサーを用いて混練りしてゴム組成物を調整した。このゴム配合物

を145℃の温度の下、加圧型加硫装置で30分間加硫した。

【表4】

-	N R *3	50
	B R*4	50
	カーボンブラック	表5及び表6参照
	老化防止剤 6 P P D*5	1
配合(無長如)	ステアリン酸	2
(重量部)	亜鉛華	3
	加硫促進剤BBS*6	0.8
	加硫促進剤DPG*7	0.2
	硫黄	1
タイヤサイス	ζ*	11R22.5

[0068]

- *3 RSS#3
- *4 ジェイ・エス・アール (株) 製、シス型BR01
- *5 大内新興化学工業(株)製、ノクラック6℃
- *6 大内新興化学工業(株)製、N-t-ブチルー 2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド
 - *7 住友化学工業(株)製、ジフェニルグアニジン

<測定及び試験>

(1) カーボンブラック物理化学特性

DBP吸油量、24M4DBP吸油量、CTAB表面積、TINT、水素放出率、トルエン着色透過度、モノクロロベンゼン抽出量については、実施形態中に記した方法により、測定を行った。

[0069]

(2) 耐摩耗性評価

該当するカーボングラックを配合したゴム組成物をトレッド部にもつトラック用タイヤを作り、車両に装着した。2万キロ走行した時点での溝の減量を測定し、比較例1の結果を100とし、指数表示した。具体的には、ランボーン摩耗試験機を用い、摩耗損失量を測定し、次式より耐摩耗性指数を算出した。

[0070]

耐摩耗指数=

比較基準となるゴム試験片の摩耗損失量/各ゴム試験片の摩耗損失量×100 この値が大きいほど耐摩耗性に優れることを示す。

[0071]

(3) 低発熱性評価

鋼鉄ドラム上で一定荷重下一定時間回転させ、タイヤトレッド部の温度を測定した。比較例1の結果を100とし、指数表示した。この値が大きいほど低発熱性に優れることを示す。

【表 5】

:										2 121 3 1 21	1,11
		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	米脆倒 B	米高約 10
	DBP吸油量	157	160	169	175	173	170	170	175	72	120
	(ml/100g)	101	700		2	3	>				
	24M4DBP 吸油量	11.4	114	117	118	199	190	193	125	89	95
	(ml/100g)	11 .	+1.4	177	OH.		211		1		
	CTAB 表面積	190	190	140	121	-	104	145	159	75	35
	(m^2/g)	140	163	140	TOT	7 7 7	₽ OT	017	TOT	>	3
	TINT	128	129	129	120	108	105	135	138	102	86
CB	0.363*(CTAB)	110	110	193	110	119	110	19.4	197	56	95
物理化学特性	+71.792	orr	611	071	OTT.	777	21	1.01	1	3	
	水素放出率(%)	0.23	0.23	0.23	0.23	0.21	0.24	0.23	0.20	0.26	0.27
	$0.626 \cdot 6.25 \cdot 10^{-4}$	0 10	010	0.17	21.0	0 10	060	0.17	0 17	0.29	0.29
	*(CTAR)	0.10	0.10	0.17	0.10	0.10	04:5	17:0	1:0	77:0	
	トルエン	07.5	0.70	2 80	0 80	07.3	بر د د	98 72	7 80	0.80	910
	着色透過度(%)	o.)a	91.0	90.0	20.0	0.10	0.00	9.00	500	210	0.20
	モノクロロベンゼ	6	9000	7600	6600	P60 0	0.042	0.039	0.030	0.047	0.051
	ン抽出量(%)	0.033	0.034	0.024	0.092	0.04	r*∩.∪	0.00	0000	140.0	1000
CB重量部(/ゴ	CB重量部(/ゴム成分100重量)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
未加硫	ムーニー粘度	00	00	00	101	6	60	108	110	60	ic.
ゴム特性	(指数)	06	66	66	101	k	0.0	224	ATT.	3	}
11 4 ~ ~ 44 4 4	耐摩耗性 (指数)	112	113	115	120	108	108	120	124	75	45
活売コム作品	低発熱性 (指数)	102	102	102	100	108	112	66	98	116	120

【表 6】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
	DBP吸油量	140	140	165	199	197	157	г. 20
	(ml/100g)	140	140	601	144	141	701	100
	24M4DBP 吸油量	710	110	110	109	106	116	<u>1</u>
	(ml/100g)	011	011	116	100	100	110	OTT
	CTAB 表面積	190	190	190	149	190	111	121
	(m^2/g)	100	190	143	140	103	177	TOT
	TINT	128	128	119	130	137	115	138
CB	0.363*(CTAB)	00	001	110	POL	100	110	107
物理化学特性	+71.792	727	122	ATT	124	777	717	171
	水素放出率(%)	0.16	0.18	0.15	0:30	0.29	0.17	0.15
	0.626-6.25*10-4	0.10	0.10	0.10	0.17	0 10	0 10	0.17
	*(CTAB)	0.10	0.10	0.10	0.17	0.10	0.13	0.11
	トルエン	0	0 00	0 00	3 00	р Б	0 20	0
	着色透過度(%)	99.8	88.8	99.9	80.9	(3.9	90.9	99.0
	モノクロロベンゼ	7000	7 000 0	1	Voge 0	00700	0.0041	00000
	ン抽出量 (%)	0.0084	0.0084	0.0070	0.2300	0.2400	0.0041	0.0003
CB重量部(/ゴム成分1	ム成分100重量)	20	55	50	50	50	50	20
未加疏	ムーニー粘度	100	110	10.9	, L	7- 1-	3	201
ゴム特性	(指数)	001	017	103	CIT	TTT	94	140
大学へで出	耐摩耗性 (指数)	100	105	103	66	96	98	104
出言してお出	低発熱性 (指数)	100	95	100	98	97	106	90

[0072]

<結果>

表2、表3、表5及び表6に示したカーボングラック製造条件、物理化学特性から本発明ゴム組成物の効果を説明する。

[0073]

実施例 $1\sim10$ は、比較例 $1\sim7$ と比較して、高い耐摩耗性と低発熱性を両立していることが分かる。尚、実施例 $1\sim10$ のカーボンブラックは、

3. $0.0 \le \alpha \le 8.00$

•••••式(3)

 $-2.5 \times \alpha + 85.0 \le \beta \le 86.0$

……式(4)

を満たしており、比較例 $1 \sim 7$ のカーボンブラックは、上記式(3)あるいは(4)を満たしていない。よって、上記式(3)及び式(4)を満たすことにより、高い耐摩耗性と低発熱性を両立するタイヤトレッド用ゴム組成物が得られることが分かった。

[0074]

[0075]

又、実施例 5 及び 6 は、その他の実施例と比較して、特に低発熱性に優れている。よって、ジブチルフタレート吸油量(DBP)が 9 $5\sim2$ 2 0 m 1/1 0 0 g であり、圧縮 DBP 吸油量(2 4 M 4 DBP)が 9 $0\sim2$ 0 0 m 1/g であり、セチルトリメチルアンモニウムブロミド吸着比表面積(C T AB)が 7 $0\sim2$ 0 0 m 2/g であり、比着色力(T INT)が T INT < 0. 3 6 $3 \times C$ T AB + 7 1. 7 9 2、かつ、T INT > 5 0 である物理化学特性を有する場合、低発熱性に特化した配合物性が得られることが分かった。

[0076]

このように、物理化学特性を適切に制御することで、高耐摩耗特化型ゴム組成物と低発 熱性特化型ゴム組成物を作成することができる。

[0077]

[0078]

一方、本発明で規定する製造条件と物理化学特性を満たさなかった比較例のカーボンブラック配合物は高い耐摩耗性と低発熱性の両立ができないことが分かった。

【図面の簡単な説明】

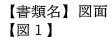
[0079]

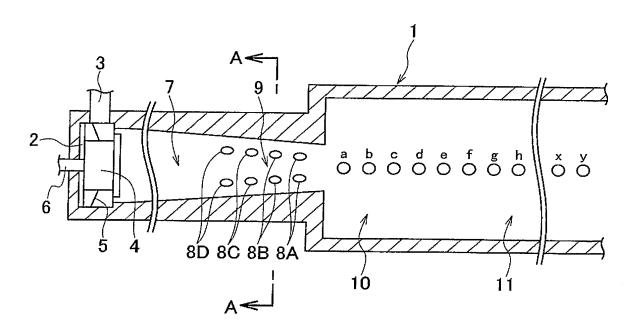
- 【図1】本実施形態に係るカーボンブラック製造炉の縦断正面説明図である。
- 【図2】図1のA-A断面図である。

【符号の説明】

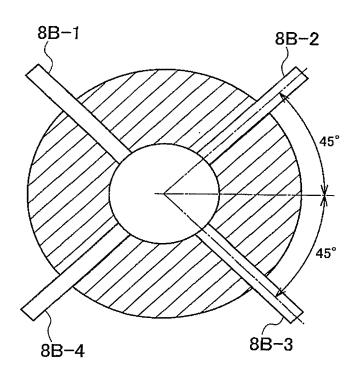
[0080]

- 1 カーボンブラック製造炉
- 2 可燃性流体導入室
- 3 酸素含有ガス導入管
- 4 酸素含有ガス導入用円筒
- 5 整流板
- 6 燃料油噴霧装置導入管
- 7 収れん室
- 8A~8D 原料油噴霧口
- 9 原料油導入室
- 10 反応室
- 11 反応継続兼急冷室
- a~y 急冷水圧入噴霧装置





【図2】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】高耐摩耗性と低発熱性とを両立したタイヤトレッド用ゴム組成物を提供する。 【解決手段】タイヤトレッド用ゴム組成物は、カーボンブラック製造工程において、原料炭化水素が高温燃焼ガス流中に導入されてから急冷媒体が導入されるまでの滞留時間を t 1 (sec)、この空間における平均反応温度をT 1 ($\mathbb C$)、急冷媒体が導入されてから反応ガス流が反応停止帯域に入るまでの滞留時間を t 2 (sec)、この空間における平均反応温度をT 2 ($\mathbb C$) とし、 $\alpha=t$ 1×T 1、 $\beta=t$ 2×T 2 とすると、

 $2. \ 0.0 \le \alpha \le 9. \ 0.0$

……式(1)

 $-2.5 \times \alpha + 85.0 \le \beta \le 90.0$

……式(2)

を満たすカーボンブラック製造工程によって製造されたカーボンブラックを、ゴム成分 100 重量部当たり、10~250 重量部配合する。

【選択図】図1

特願2004-090138

出願人履歴情報

識別番号

[000005278]

変更年月日
 変更理由]

1990年 8月27日 新規登録

住 所 氏 名 東京都中央区京橋1丁目10番1号

株式会社ブリヂストン